

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

01.05.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

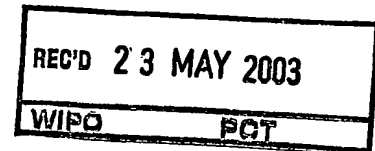
2002年 4月30日

出願番号  
Application Number:

特願2002-128153

[ST.10/C]:

[JP2002-128153]



出願人  
Applicant(s):

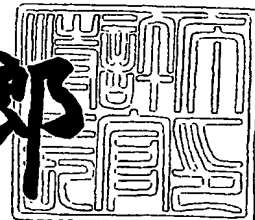
旭化成株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3025165

【書類名】 特許願

【整理番号】 X14-484

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 9/00

【発明の名称】 変性重合体含有組成物

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 松田 孝昭

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 高山 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 白木 利典

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100116713

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

【識別番号】 100117145

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013491

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 変性重合体含有組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 a、b、c から選ばれる少なくとも 1 種の重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させてなる変性重合体又はその水添物である成分 (1) 2 ～ 9 0 重量部

a. 共役ジエン重合体

b. 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体であり、該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量が 5 0 重量%以下であり、しかも該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が 5 0 重量%未満である重合体

c. ビニル芳香族炭化水素重合体

及び

熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の成分 (2) 9 8 ～ 1 0 重量部

からなる変性重合体組成物。

【請求項 2】 成分 (2) が官能基含有熱可塑性樹脂及び官能基含有ゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の成分であり、しかも該成分 (2) の官能基が成分 (1) の官能基と反応性を有する請求項 1 に記載の変性重合体組成物。

【請求項 3】 変性重合体又はその水添物 (1) が、下記 a、b、c から選ばれる少なくとも 1 種の重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させてなり、該重合体に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合していることを特徴とする変性重合体又はその水添物である請求項 1 または 2 に記載の変性重合体組成物。

a. 共役ジエン重合体

b. 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体であり、該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量が 5 0 重量%以下であり、しかも該重

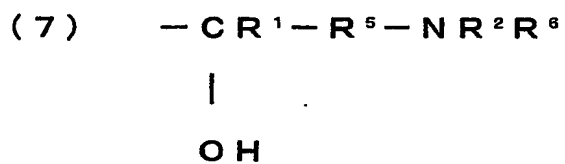
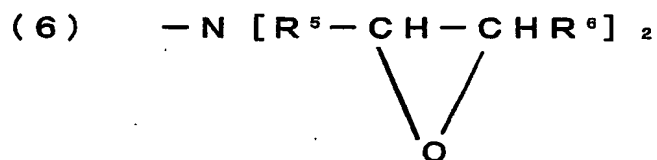
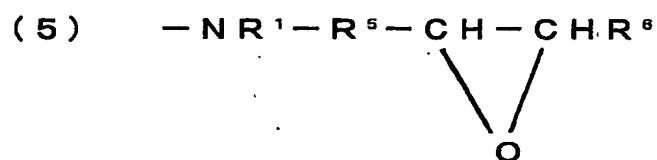
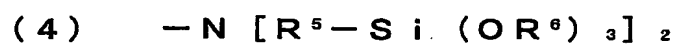
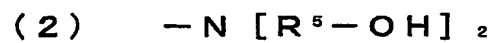
合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が50重量%未満である重合体

c. ビニル芳香族炭化水素重合体

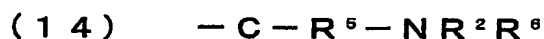
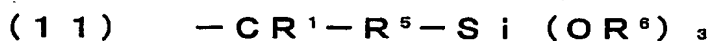
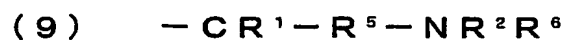
【請求項4】 官能基含有変性剤が、重合体のリビング末端との付加反応により、該重合体に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合されている変性重合体又はその水添物を生成する官能基を有する変性剤である請求項1～3のいずれかに記載の変性重合体組成物。

【請求項5】 変性重合体又はその水添物である成分(1)が、下記式(1)～式(14)から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性重合体又はその水添物である請求項1～4のいずれかに記載の変性重合体組成物。

【化1】



【化2】



(上式で、 $R^1 \sim R^4$  は、水素又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基。 $R^5$  は炭素数1～48の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～48の炭化水素鎖。なお $R^1 \sim R^4$  の炭化水素基、及び $R^5$  の

炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。R<sup>6</sup>は水素又は炭素数1～8のアルキル基)

【請求項6】 熱可塑性樹脂(2)が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂から選ばれる少なくとも一種の官能基含有熱可塑性樹脂である請求項1～5のいずれかに記載の変性重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、相容性や機械強度等に優れた変性重合体組成物に関し、更に詳しくは、特定の官能基を含有する変性重合体又はその水添物と熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分からなる変性重合体組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

高分子物質を材料としたシート、フィルム、成形品等の用途において、複数の成分からなる組成物や、積層物とすることにより、十分な強度を持たせたり、加工性を改良したり、製品のコストを下げたりする試みが従来から数多く行われている。しかし、異なる種類の高分子物質どうしを混合して組成物とする場合、相容性の良いものの組み合わせは多くない。そして、相容性に劣る高分子物質の組成物は、混合性の悪さに起因した不均一性、異種の層間の剥離等により、配合による改質効果が不十分な場合があった。

【0003】

高分子物質の混合性を改善するための一つの成分として、高分子物質に官能基を付与することはよく知られている。例えば特開平2-60948号公報にはラジカル発生剤を用いて官能基を有する不飽和化合物を付加させた水添ジエン系重合体と軟質エラストマーからなる複合組成物が開示されている。また、特開平3-74409号公報にはラジカル発生剤を用いて官能基を有する不飽和化合物を



付加させた変性水添ブロック重合体と、熱可塑性樹脂及び／又はゴム質重合体を含有する熱可塑性重合体組成物が開示されている。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ラジカル発生剤を用いて官能基を有する不飽和化合物を重合体に付加させる方法では重合体自身がラジカルによって変質する問題があり、その改良が望まれていた。

本発明の目的は、共役ジエン及び／又はビニル芳香族炭化水素からなる重合体又はその水添物と熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分との組成物において、相容性や機械強度等に優れた組成物を提供することにある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、共役ジエン及び／又はビニル芳香族炭化水素からなる重合体又はその水添物と熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分との組成物の特性改良について鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分に特定の官能基を付与した重合体を組み合わせることにより、相容性や機械強度等に優れた組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。即ち、本発明は下記の通りである。

#### 【0006】

1. 下記a、b、cから選ばれる少なくとも1種の重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させてなる変性重合体又はその水添物である成分（1）  
2～90重量部

a. 共役ジエン重合体

b. 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体であり、該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%以下であり、しかも該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が50重量%未満である

## c. ビニル芳香族炭化水素重合体

及び

熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分（  
2） 98～10重量部

からなる変性重合体組成物。

2. 成分（2）が官能基含有熱可塑性樹脂及び官能基含有ゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分であり、しかも該成分（2）の官能基が成分（1）の官能基と反応性を有する上記1に記載の変性重合体組成物。

3. 変性重合体又はその水添物（1）が、下記a、b、cから選ばれる少なくとも1種の重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させてなり、該重合体に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合していることを特徴とする変性重合体又はその水添物である前記1. または2. に記載の変性重合体組成物。

## a. 共役ジエン重合体

b. 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体であり、該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%以下であり、しかも該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が50重量%未満である重合体

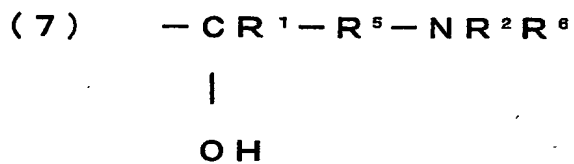
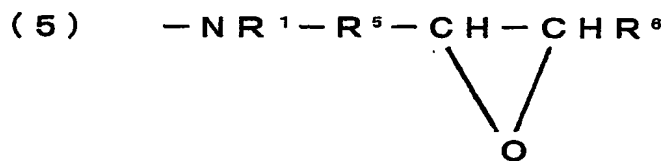
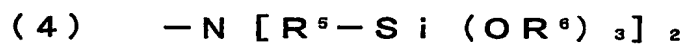
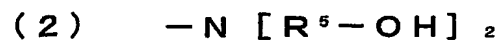
## c. ビニル芳香族炭化水素重合体

4. 官能基含有変性剤が、重合体のリビング末端との付加反応により、該重合体に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合されている変性重合体又はその水添物を生成する官能基を有する変性剤である前記1.

～3. のいずれかに記載の変性重合体組成物。

5. 変性重合体又はその水添物である成分（1）が、下記式（1）～式（14）から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性重合体又はその水添物である前記1. ～4. のいずれかに記載の変性重合体組成物。

【化3】

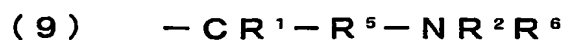


【化4】



|

OH



|

OH



|

OH



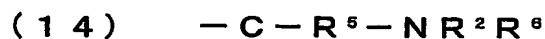
|

OH



||

O



||

O

(上式で、 $R^1 \sim R^4$  は、水素又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基。 $R^5$  は炭素数1～48の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～48の炭化水素鎖。なお $R^1 \sim R^4$  の炭化水素基、及び $R^5$  の

炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。R<sup>6</sup>は水素又は炭素数1～8のアルキル基)

6. 熱可塑性樹脂(2)が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂から選ばれる少なくとも一種の官能基含有熱可塑性樹脂である前記1.～5.のいずれかに記載の変性重合体組成物。

#### 【0007】

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明で使用する成分(1)は、有機リチウム化合物を重合触媒として得た、下記a、b、cから選ばれる少なくとも1種の重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させてなる変性重合体又はその水添物である。

a. 共役ジエン重合体

b. 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体であり、該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%以下であり、しかも該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が50重量%未満である重合体

c. ビニル芳香族炭化水素重合体

#### 【0008】

本発明で使用する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる変性重合体又はその水添物のビニル芳香族炭化水素含有量は、一般に5～50重量%、より好ましくは10～45重量%、更に好ましくは15～40重量%である。本発明において、ビニル芳香族炭化水素含有量が5重量%未満の場合は実質的に共役ジエン重合体とみなし、ビニル芳香族炭化水素含有量が95重量%を超える場合は、実質的にビニル芳香族炭化水素重合体とみなす。共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる変性重合体又はその水添物中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、又テーパ状に分布していてもよい。又、該重合体中には、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び／又はテーパ状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。

#### 【0009】

本発明で使用する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる変性重合体又はその水添物は、該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合（以後、重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量の割合をビニル芳香族炭化水素のブロック率という）が50重量%未満、好ましくは40重量%以下、更に好ましくは20重量%以下であるである重合体である。ブロック率が50重量%未満の場合、柔軟性の良好な組成物を得るのに好適である。

## 【0010】

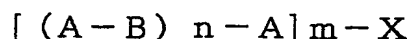
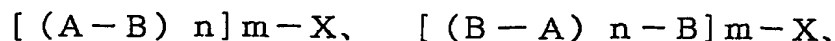
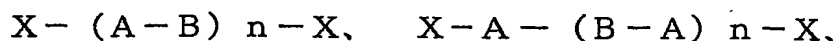
ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量の測定は、例えば四酸化オスミウムを触媒として水素添加前の共重合体をターシャリーブチルヒドロパーオキシドにより酸化分解する方法（I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法）により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分の重量（但し、平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている）を用いて、次の式から求めることができる。

ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量（重量%）

$$= (\text{水素添加前の重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量} / \text{水素添加前の重合体の重量}) \times 100$$

## 【0011】

本発明において、水添反応前の変性重合体は、有機リチウム化合物を重合触媒として公知の方法で得られる重合体のリビング末端に後述する変性剤を付加反応することにより得られ、例えば下記一般式で表されるような構造を有する。



## 【0012】

(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素重合体又はビニル芳香族炭化水素重合体セグメントであり、Bは共役ジエン重合体又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体、或いは共役ジエン重合体セグメント又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体セグメントである。nは1以上の整数、好ましくは1～5の整数である。mは2以上の整数、好ましくは2～11の整数である。Xは、後述する官能基を有する原子団が結合している変性剤の残基を示す。Xを後述するメタレーション反応で付加させる場合は、A及び／又はBの側鎖に結合している。また、Xに複数結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なっても良い。) 本発明で使用する重合体は、上記一般式で表される重合体の任意の混合物でもよい。

## 【0013】

本発明において、重合体中の共役ジエン部分のミクロ構造(シス、トランス、ビニルの比率)は、後述する極性化合物等の使用により任意に変えることができ、共役ジエンとして1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合量は好ましくは5～90%、より好ましくは10～80%、共役ジエンとしてイソプレンを使用した場合又は1, 3-ブタジエンとイソプレンを併用した場合には、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量は好ましくは3～80%、より好ましくは5～70%である。但し、重合体として水添物を使用する場合のミクロ構造は、共役ジエンとして1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合量は好ましくは10～80%、更に好ましくは15～75%、特に好ましくは20～50%であり、共役ジエンとしてイソプレンを使用した場合又は1, 3-ブタジエンとイソプレンを併用した場合には、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量は好ましくは5～70%、更に好ましくは10～50%であることが推奨される。なお、本発明においては、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量(但し、共役ジエンとして1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合量)を以後ビニル結合量と呼ぶ。

## 【0014】

本発明において、共役ジエン重合体又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素か

らなる共重合体、或いは共役ジエン重合体セグメント又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体セグメント中にビニル結合量が異なる部分がそれぞれ少なくとも1つ存在しても良い。例えばビニル結合量が25%以下、好ましくは10~23%の部分とビニル結合量が25%を超える部分、好ましくは28~80%の部分がそれぞれ少なくとも一つ存在しても良い。また、セグメントBを二つ以上有する重合体において、それぞれのセグメントBのビニル結合量は同一でも異なっても良い。

## 【0015】

本発明において、共役ジエンとは1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソプレン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1, 3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは一つの重合体の製造において一種のみならず二種以上を使用してもよい。又、ビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、などがあるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。これらは一つの重合体の製造において一種のみならず二種以上を使用してもよい。

## 【0016】

本発明において、共役ジエンとしてイソプレンと1, 3-ブタジエンを併用する場合、イソプレンと1, 3-ブタジエンの質量比は好ましくは95/5~5/95、より好ましくは90/10~10/90、更に好ましくは85/15~15/85である。特に、低温特性の良好な組成物を得る場合には、イソプレンと1, 3-ブタジエンの質量比は好ましくは49/51~5/95、より好ましくは45/55~10/90、更に好ましくは40/60~15/85であることが推奨される。イソプレンと1, 3-ブタジエンを併用すると高温での成形加工においても外観特性と機械的特性のバランス性能の良好な組成物が得られる。

## 【0017】

本発明において、重合体の製造に用いられる溶媒としては、ブタン、ペンタン



、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或いはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などの炭化水素系溶媒が使用できる。これらは一種のみならず二種以上を混合して使用してもよい。

#### 【0018】

又、重合体の製造に用いられる有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子を結合した化合物であり、例えばエチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウムなどが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上を混合して使用してもよい。又、有機リチウム化合物は、重合体の製造において重合途中で1回以上分割添加してもよい。

#### 【0019】

本発明において、重合体の製造時重合速度の調整、重合した共役ジエン部分のミクロ構造の変更、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との反応性比の調整などの目的で極性化合物やランダム化剤を使用することができる。極性化合物やランダム化剤としては、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸のカリウム塩又はナトリウム塩、カリウムまたはナトリウムのアルコキシドなどが挙げられる。適当なエーテル類の例はジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルである。アミン類としては第三級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、その他環状第三級アミンなども使用できる。ホスフィン及びホスホルアミドとしては、トリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミドなどがある。

#### 【0020】

本発明において、重合体を製造する際の重合温度は、好ましくは-10～150℃、より好ましくは30～120℃である。重合に要する時間は条件によって

異なるが、好ましくは48時間以内であり、特に好適には0.5～10時間である。又、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。更に、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないようにすることが好ましい。

#### 【0021】

本発明で用いる有機リチウム化合物を重合触媒として得た、変性重合体又はその水添物である成分(1)は、重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させてなり、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、シラノール基、アルコキシシラン、ハロゲン化ケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性重合体又はその水添物である。

#### 【0022】

かかる官能基を有する原子団が結合している変性重合体又はその水添物を得る方法は、重合体のリビング末端との付加反応により、該重合体に前記の官能基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合されている変性重合体又はその水添物を生成する官能基を有する変性剤、あるいは該官能基を公知の方法で保護した原子団が結合している変性剤を付加反応させる方法により得ることができる。

#### 【0023】

他の方法としては、重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応(メタレーション反応)させ、有機アルカリ金属が付加した重合体に上記の変性剤を付加反応させる方法が上げられる。後者の場合、重合体の水添物を得

た後にメタレーション反応させ、上記の変性剤を反応させてもよい。変性剤の種類により、変性剤を反応させた段階で一般に水酸基やアミノ基等は有機金属塩となっていることもあるが、-その場合には水やアルコール等活性水素を有する化合物で処理することにより、水酸基やアミノ基等にすることができる。

【0024】

尚、本発明においては、重合体のリビング末端に変性剤を反応させる際に、一部変性されていない重合体が成分(1)の変性重合体に混在しても良い。成分(1)の変性重合体に混在する未変性の重合体の割合は、好ましくは70wt%以下、より好ましくは60wt%以下、更に好ましくは50wt%以下であることが推奨される。

【0025】

本発明の変性重合体組成物においては、変性重合体又はその水添物に結合している原子団は前記の官能基から選ばれる官能基を少なくとも1個有するため、熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分、特に官能基含有熱可塑性樹脂との親和性が高く、官能基含有熱可塑性樹脂の官能基間の化学的な結合や相互の官能基間での水素結合等の物理的な親和力により相互作用が効果的に発現され、本発明が目的とする特性に優れた組成物を得ることができる。

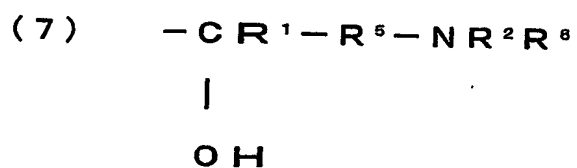
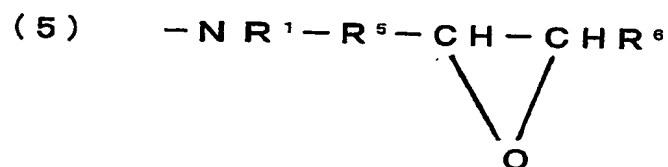
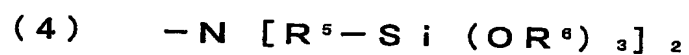
【0026】

本発明で用いる成分(1)の変性重合体又はその水添物として特に好ましいものは、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性重合体又はその水添物である。

本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団として好ましい原子団は、下記式(1)～式(14)のような一般式で示されるものから選ばれる原子団が上げられる。

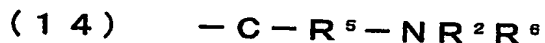
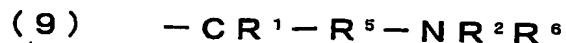
【0027】

【化5】



【0028】

【化6】



【0029】

(上式で、 $R^1 \sim R^4$  は、水素又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基。 $R^5$  は炭素数1～48の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を

有する炭素数1～48の炭化水素鎖。なお $R^1 \sim R^4$ の炭化水素基、及び $R^5$ の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。 $R^6$ は水素又は炭素数1～8のアルキル基)

## 【0030】

本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性重合体又はその水添物を得るために使用される変性剤としては、下記のものが上げられる。

## 【0031】

例えば、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジンである。

## 【0032】

また、 $\gamma$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジエチルエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジエチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペンオキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジメトキシシラン、ビ

ス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) ジエトキシシランである。

【0033】

さらに、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) ジプロポキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) ジブトキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) ジフェノキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メチルメトキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メチルエトキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メチルプロポキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メチルブトキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メチルフェノキシシラン、トリス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、ビス ( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル) ジメトキシシラン、トリス ( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル) メトキシシランである。

【0034】

さらに、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリプロポキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリブトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリフェノキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルエチルジメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルエチルジエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジプロポキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジブトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジフェノキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルジメチルメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルジエチルエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシ

ル) エチルージメチルエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)  
 ) エチルージメチルプロポキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)  
 ) エチルージメチルブトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)  
 エチルージメチルフェノキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)  
 エチルージエチルメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エ  
 チル-メチルジイソプロペンオキシシランである。

## 【0035】

さらに、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-  
 イミダゾリジノン、N, N'-ジメチルプロピレンウレア、N-メチルピロリド  
 ン等が挙げられる。

## 【0036】

上記の変性剤を反応させることにより、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラ  
 ノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子  
 団が結合している変性剤の残基が結合している変性重合体を得られる。セグメン  
 トAとセグメントBを有する重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反  
 応させる場合、重合体のリビング末端はセグメントAでもセグメントBのいずれ  
 でも良いが、機械強度等に優れた組成物を得るためにはセグメントAの末端に結  
 合していることが好ましい。

## 【0037】

上記の変性剤の使用量は、重合体のリビング末端1当量に対して、0.5当量  
 を超え、10当量以下、好ましくは0.7当量を超え、5当量以下、更に好まし  
 くは1当量を超え、4当量以下で使用する事が推奨される。なお、本発明にお  
 いて、重合体のリビング末端の量は、重合に使用した有機リチウム化合物の量と  
 該有機リチウム化合物に結合しているリチウム原子の数から算出しても良いし、  
 得られた重合体の数平均分子量から算出しても良い。

## 【0038】

本発明において、変性重合体の水添物は、上記で得られた変性重合体を水素添  
 加することにより得られる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知  
 である(1) Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、



ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2) Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラー型水添触媒、(3) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。具体的な水添触媒としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物および/または還元性有機金属化合物との混合物があげられる。

## 【0039】

チタノセン化合物としては、特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の(置換)シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上もつ化合物があげられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等があげられる。

## 【0040】

水添反応は好ましくは0~200℃、より好ましくは30~150℃の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は、好ましくは0.1~15MPa、より好ましくは0.2~10MPa、更に好ましくは0.3~5MPaが推奨される。また、水添反応時間は好ましくは3分~10時間、より好ましくは10分~5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

## 【0041】

本発明に使用される変性重合体の水添物において、共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率は目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。重合体中の共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の70%を超

える、好ましくは75%以上、更に好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上が水添されていても良いし、一部のみが水添されていても良い。一部のみを水添する場合には、水添率が10~70%、或いは15~65%特に好ましくは20~60%にすることが好ましい。

#### 【0042】

更に、本発明では、水素添加重合体において、水素添加前の共役ジエンにもとづくビニル結合の水素添加率が、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上であることが、熱安定性に優れた組成物を得る上で推奨される。ここで、ビニル結合の水素添加率とは、重合体中に組み込まれている水素添加前の共役ジエンにもとづくビニル結合のうち、水素添加されたビニル結合の割合をいう。

#### 【0043】

なお、重合体中のビニル芳香族炭化水素に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、好ましくは50%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下が推奨される。水添添加率は、核磁気共鳴装置(NMR)により知ることができる。

#### 【0044】

本発明で使用する変性重合体又はその水添物の重量平均分子量は、変性重合体組成物の機械強度等の点から3万以上、加工性及び官能基含有熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体との相容性の点から150万以下であることが好ましく、より好ましくは4万~100万、更に好ましくは5~80万である。また、分子量分布は1.05~6、好ましくは1.1~6、更に好ましくは1.55~5.0、特に好ましくは1.6~4である。分子量分布をかかる範囲にすることは、成分(1)と成分(2)との相容性や組成物の成形加工性の点で推奨される。

#### 【0045】

本発明において、重合体中の共役ジエン化合物に基づくビニル結合量は、核磁気共鳴装置(NMR)を用いて知ることができる。また水添率も、同装置を用いて知ることができる。重合体又はその水添物の重量平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)による測定を行い、クロマトグラムの

ピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めることができる。重合体の分子量分布は、同様にGPCによる測定から求めることができる。

## 【0046】

上記のようにして得られた変性重合体又はその水添物の溶液は、必要に応じて触媒残渣を除去し、変性重合体又はその水添物を溶液から分離することができる。溶媒の分離の方法としては、例えば重合後又は水添後の溶液にアセトンまたはアルコール等の重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、変性重合体又はその水添物の溶液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。尚、本発明で使用する変性重合体又はその水添物には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。

## 【0047】

本発明において、共役ジエン重合体からなる変性水添重合体として好ましい変性水添重合体は下記の重合体が例示される。

- 1) 変性水添重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が10重量%以上である請求項1に記載の変性水添重合体。
- 2) 変性水添重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が10重量%未満であり、しかも分子量分布が1.55未満である請求項1に記載の変性水添重合体。
- 3) 変性水添重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が10重量%未満であり、しかも分子量分布が1.55～5.0、水添率が70%以上、85%未満である請求項1に記載の変性水添重合体。

## 【0048】

- 4) GPC/FTIR測定で得られる分子量と末端メチル炭素原子の個数の関係が、次の一般式(1)の関係を満たす請求項1に記載の変性水添重合体。

$$V_a - V_b < 0.03 V_c \quad (\text{以後この関係式を、式(1)と呼ぶ})$$

(ここで、 $V_a$  はピークトップ分子量の2倍の分子量における重合体中の1000個当たりの炭素原子中に含まれる末端メチル炭素原子の個数、 $V_b$  はピークトップ分子量の1/2の分子量における同個数、 $V_c$  はピークトップ分子量における同個数である。)

5) 平均ビニル結合含量が20重量%未満、或いは50重量%以上であり、GPC/FTIR測定で得られる分子量と末端メチル炭素原子の個数の関係が、次の一般式(2)の関係を満たす請求項1に記載の変性水添重合体。

$$V_a - V_b \geq 0.03 V_c \quad (\text{以後この関係式を、式(2)と呼ぶ})$$

6) 平均ビニル結合含量が20重量%以上50重量%未満、共役ジエン部分の水添率が70%以上、85%未満であり、しかもGPC/FTIR測定で得られる分子量と末端メチル炭素原子の個数の関係が、次の一般式(2)の関係を満たす請求項1に記載の変性水添重合体。

$$V_a - V_b \geq 0.03 V_c$$

【0049】

なお、GPC-FTIRは、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ)の検出器としてFTIR(フーリエ変換赤外分光光度計)を使用したもので、分子量で分別した各フラクションのミクロ構造を測定することが可能となる。末端メチル炭素原子の個数は、メチレン基に帰属される吸光度 $I(-CH_2-)$  <吸収波数:  $2925\text{ cm}^{-1}$ >とメチル基に帰属される吸光度 $I(-CH_3)$  <吸収波数:  $2960\text{ cm}^{-1}$ >の比、 $I(-CH_3)/I(-CH_2-)$ から求めることができる。この方法は、例えば、NICOLET FT-IR CUSTOMER NEWSLETTERのVol. 2, No. 2, 1994等に記載された方法である。

【0050】

また、本発明において共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる変性重合体又はその水添物として特に好ましい変性重合体又はその水添物は、ビニル芳香族炭化水素の含有量が50重量%以下、好ましくは40重量%以下、更に好ましくは35重量%以下の変性重合体又はその水添物が挙げられる。特に共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体においては、ビニル芳香族化合物の含有量

は 5～40 重量%、好ましくは 10～35 重量%であることが推奨される。

【0051】

次に本発明に使用される成分(2)は、熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分である。

熱可塑性樹脂の中で官能基含有熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、主鎖にイミド結合を持つ重合体、例えばポリイミド、ポリアミノビスマレイミド(ポリビスマレイミド)、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等のポリイミド系樹脂、ホルムアルデヒド又はトリオキサンの重合体、ホルムアルデヒド又はトリオキサンと他のアルデヒド、環状エーテル、エポキシド、イソシアネート、ビニル化合物等との共重合体等のポリオキシメチレン系樹脂、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホン等のポリスルホン系樹脂、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル等のポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリ4,4'-ジフェニレンスルフィド等のポリフェニレンスルフィド系樹脂、ビスフェノールAとフタル酸成分からなる重縮合系ポリマーであるポリアリレート系樹脂、ポリケトン系樹脂、ビニル芳香族化合物と他のビニルモノマー、例えば酢酸ビニル、アクリル酸及びアクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等との共重合体樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体樹脂(ABS)、メタクリル酸エステル-ブタジエンスチレン共重合体樹脂(MBS)、エチレンを50wt%以上含有するエチレンと、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物、エチレン-アクリル酸アイオノマー等のポリエチレン系樹脂、プロピレンを50wt%以上含有するプロピレンと、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えばプロピレン-アクリル酸エチル共重合体等のポリプロピレン系樹脂、酢酸ビニルの含有量が50wt%以上である酢酸ビニルと、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であるポリ酢酸ビニル系樹脂及びその加水分解物、アクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、メタクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、これらのアクリル酸系モノマーの含有量が50wt%以上である

アクリル酸系モノマーと、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であるポリアクリレート系樹脂、アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルの重合体、これらのアクリロニトリル系モノマーの含有量が50wt%以上であるアクリロニトリル系モノマーと、これと共重合可能なモノマーとの共重合体であるニトリル樹脂、パラオキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルあるいはこれらの誘導体を用い、重縮合により製造される重合体又は共重合体等のポリオキシベンゾイル系重合体等が挙げられる。

## 【0052】

本発明において好適な熱可塑性樹脂の具体的なものとしてはポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂が挙げられる。なお上記熱可塑性樹脂は、1種だけでなく2種以上併用することができる。かかる官能基含有熱可塑性樹脂は、成分(1)である変性重合体又はその水添物の官能基と反応することによって、組成物の相容性が改善される。

## 【0053】

本発明に用いるポリエステル系樹脂は、分子内にエステル結合を含有するものであり、代表的なポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸とグリコールが重縮合した構造のもので、ジカルボン酸、その低級エステル、その酸ハライドまたは無水物とグリコールを重縮合することにより得られる。このポリエステル系樹脂の原料となる芳香族又は脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 16-ヘキサデカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、p, p'-ジカルボキシジフェニル、p-カルボキシフェノキシ酢酸、2, 6-ナフタリンジカルボン酸等が挙げられ、これらは単独又は任意の組み合わせで用いることができる。これらの中ではテレフタル酸及びイソフタル酸が好ましい。

## 【0054】

なお、これらを任意に組み合わせて用いることもできる。また、ポリエステル系樹脂のもう一方の原料であるグリコール(又はジオール)は、脂肪族又は芳香族のものがあ、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1

、2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、p-キシレングリコール等が挙げられ、これらは単独又は任意の組み合わせで用いることができる。これらの中ではエチレングリコール及び1,4-ブタンジオールが好ましい。

#### 【0055】

また他の有用なポリエステル系樹脂として、環状のラクトン、例えばピバロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等の開環重合により得られるポリラクトンも挙げられる。

これらのポリエステル系樹脂は、その分子末端が水酸基又はカルボキシル基であり、さらに、この末端を1官能性のアルコール又は1官能性のカルボン酸と反応させて官能基を不活性化させたものもある。本発明においては、ポリエステル系重合体は、その分子末端の一部又は全部が成分(1)である変性重合体又はその水添物の官能基と反応するような官能基を有していることが好ましい。かかる官能基含有ポリエステル系樹脂は、その一部が成分(1)である変性重合体又はその水添物の官能基と反応することによって、組成物の相容性が改善される。なお上記ポリエステル系樹脂は、単独もしくは2種以上の組み合わせで用いることができる。

#### 【0056】

本発明に用いるポリアミド系樹脂は、ジカルボン酸とジアミンの重縮合物、 $\alpha$ -アミノカルボン酸の重縮合物、環状ラクタムの開環重合物等である。具体的には、ナイロン-46、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-12等やこれらの共重合体、すなわちナイロン-6-ナイロン-66共重合体、ナイロン-6-ナイロン-12共重合体等が挙げられる。これらのポリアミド系樹脂の融点は150~270℃が好ましく、より優れた加工性を求める場合には260℃以下の融点を有するポリアミド系樹脂がより好ましい。なお上記ポリアミド系樹脂は、単独もしくは2種以上の組み合わせで用いることができる。

#### 【0057】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、具体的には、2価以上のフェノール化合物と、カーボネート前駆体とを反応させて得られるものである。2価フェノールとしては様々なものがあるが、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称ビスフェノールA〕、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。好ましい2価フェノールとしては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、特にビスフェノールAが挙げられる。なお上記2価フェノールは、単独で使用しても2種以上を組み合わせ使用してもよい。またカーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カリボニルエステルまたはハロホルメート等が挙げられる。具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、2価フェノールのジハロホルメート及びそれらの混合物である。

## 【0058】

本発明に用いられるポリカーボネート系樹脂の粘度平均分子量は、得られる組成物の強度や耐熱性の点から1万以上、また加工性の点から6万以下が好ましく、より好ましくは12,000~45,000、更に好ましくは13,000~35,000である。なお本発明における粘度平均分子量(M)は、ポリカーボネート系樹脂0.7gを100mlの塩化メチレンに20℃で溶解して求めた比粘度から算出したものである。

## 【0059】

本発明に用いるポリウレタン系樹脂は、ジイソシアネートとジオールを重付加することにより得られ、例えばポリオール(ポリエステルまたはポリエーテル)からなるブロックをソフトセグメントとし、ジイソシアネートとグリコールからなるブロックをハードセグメントとするものがある。このポリウレタン系樹脂の原料となるポリエステルジオールとしては、ポリ(1,4-ブチレンアジペート)、ポリ(1,6-ヘキサンアジペート)、ポリカプロラク톤等が挙げられ、



ポリエーテルジオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等が挙げられる。さらにグリコールとしては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等が挙げられ、ジイソシアネートとしては、芳香族、脂環族、及び脂肪族のものがあ、例えばトリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等がある。

本発明に用いるポリウレタン系樹脂の重量平均分子量は、得られる組成物の機械特性の点から、好ましくは5, 000～50万、より好ましくは1万～30万である。

#### 【0060】

上述した官能基含有熱可塑性樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合樹脂、前記のビニル芳香族化合物の重合体、前記のビニル芳香族化合物と他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等との共重合樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂（HIPS）、ポリエチレン、エチレンを50wt%以上含有するエチレンと、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、塩素化ポリエチレン等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンを50wt%以上含有するプロピレンと、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、プロピレン-エチレン共重合体、塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂、ポリブテン-1、ブテン-1を50wt%以上含有するブテン-1と、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であるポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデンを50wt%以上含有する塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデンと、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であるポリ塩化ビニル系樹脂、鎖状炭化水素高分子化合物の水素の一部又は全部をフッ素で置換した構造を有する重合体、具体的にはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体

、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライドなどのフッ素系樹脂、1, 2-ポリブタジエン、トランスポリブタジエンなどのポリブタジエン系樹脂などである。これらの熱可塑性樹脂の数平均分子量は、好ましくは1, 000以上、より好ましくは5, 000~500万、更に好ましくは1万~100万である。またこれらの熱可塑性樹脂は2種以上を併用しても良い。

#### 【0061】

本発明において、成分(2)のゴム状重合体としては、ブタジエンゴム及びその水素添加物(但し本発明の水添重合体とは異なる)、スチレンーブタジエンゴム及びその水素添加物、イソプレンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム及びその水素添加物、クロロプレンゴム、エチレンープロピレンゴム、エチレンープロピレンージエンゴム、エチレンーブテンージエンゴム、ブチルゴム、エチレンーブテンゴム、エチエンーヘキセンゴム、エチレンーオクテンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリルーアクリル酸エステルー共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム、スチレンーブタジエンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレンーイソプレンブロック共重合体、天然ゴムなどが挙げられる。これらのゴム状重合体は、官能基を付与した変性ゴムであっても良い。またこれらのゴム状重合体は2種以上を併用しても良い。

#### 【0062】

官能基含有ゴム状重合体としては、上記のゴム状重合体に水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、シラノール基、アルコキシシラン、ハロゲン化ケイ素基、ハロゲン化スズ

基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合しているゴム状重合体が挙げられる。

#### 【0063】

本発明において、変性重合体又はその水添物である成分(1)と熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種である成分(2)の配合重量比率は、成分(1)/成分(2)が2/98~90/10、より好ましくは5/95~60/40、さらに好ましくは10/90~40/60である。成分(1)及び(2)の割合は、各成分の効果を最大に発揮させるために任意に定めることができる。

#### 【0064】

本発明においては、その他必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、クレー、タルク、マイカ、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、スラッグウール、ガラス繊維などの無機充填剤、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、パラフィン、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の軟化剤・可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、着色剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等「ゴム・プラスチック配合薬品」(ラバーダイジェスト社編)などに記載されたものが挙げられる。

#### 【0065】

本発明の変性重合体組成物の製造方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、バンパリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、2

軸スクリーユ押出機、コニーダ、多軸スクリーユ押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶解又は分散混合後、溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。本発明においては押出機による溶融混練法が生産性、良混練性の点から好ましい。

#### 【0066】

また本発明の変性重合体組成物を製造するにあたり、各成分の添加順序には制限が無く、全成分を一度に混合したり、任意の成分を予備混合した後、残りの成分を添加する等の配合方法が採用できる。特に好ましい方法は成分（１）と成分（２）を溶融混練する方法である。

#### 【0067】

本発明において、溶融混練温度は使用する熱可塑性樹脂及びゴム状重合体の軟化温度や融点等を目安として選定できるが、熱可塑性樹脂及びゴム状重合体の溶融粘度、及び成分（１）の変性重合体又はその水添物の熱劣化の点から、一般に 100～350℃が好ましく、より好ましくは 150～350℃、更に好ましくは 180～330℃である。また、溶融混練時間（或いは溶融混練工程の平均滞留時間）は、混練度合い（分散性）や生産性、及び成分（１）の変性重合体またはその水添物や熱可塑性樹脂及びゴム状重合体等の劣化等の点から、一般に 0.2～60分が好ましく、より好ましくは 0.5～30分、更に好ましくは 1～20分である。

#### 【0068】

##### 【発明の実施の形態】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

尚、以下の実施例において、重合体及びその水添物の特性の測定は、次のようにして行った。

##### （１）スチレン含有量

紫外線分光光度計（日立 UV 200）を用いて、262nmの吸収強度より算出した。

##### （２）ポリスチレンブロック含量

水添前の重合体を用い、I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法で測定した。

### (3) ビニル結合量及び水添率

核磁気共鳴装置 (BRUKER社製、DPX-400) を用いて測定した。

### (4) 分子量

GPC (装置: 島津製作所社製 LC10、カラム: 島津製作所社製 Shimadzu GPC805+GPC804+GPC804+GPC803) で測定した。溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度 35℃で行った。分子量は、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線 (標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成) を使用して求めた重量平均分子量である。

【0069】

### (5) 未変性ブロック共重合体の割合

シリカ系ゲルを充填剤とした GPC カラムに変性した成分が吸着する特性を応用し、変性重合体と低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液について、上記 (4) で測定したクロマトグラム中の標準ポリスチレンに対する変性重合体の割合と、シリカ系カラム GPC [装置はデュポン社製: Zorbax] で測定したクロマトグラム中の標準ポリスチレンに対する変性重合体の割合を比較し、それらの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定した。未変性重合体の割合は、シリカカラムへ吸着しなかったものの割合である。

【0070】

### (6) 末端メチル炭素原子の個数 (GPC/FTIR)

GPC [装置は、ウォーターズ社製] で測定し、検出器として FT-IR [装置は、パーキンエルマー社製] を用いた。測定条件は、下記のとおりである。

・カラム; AT-807S (1本) [昭和電工社製] と GMH-HT6 (2本)

[東ソー社] を直列に接続

・移動相; トリクロロベンゼン

・カラム温度; 140℃

・流量; 1.0 ml/分

・試料濃度；20mg/20ml

・溶解温度；140℃

【0071】

また、組成物の各種測定は下記の測定に従った。

(1) 曲げ弾性率 (MPa)

ASTM-D 790に準拠して測定した。

(2) ノッチ付き Izod 衝撃強度 (J/m)

JIS-K-7110に準拠して測定した。

また、水添反応に用いた水添触媒は、下記の方法で調製した。

【0072】

1) 水添触媒I

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン2リットルを仕込み、ビス( $\eta$ 5-シクロペンタジエニル)チタニウムジ-*p*-トリル)40ミリモルと分子量が約1,000の1,2-ポリブタジエン(1,2-ビニル結合量約85%)150グラムを溶解した後、*n*-ブチルリチウム60ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して室温で5分反応させ、直ちに*n*-ブタノール40ミリモルを添加攪拌して室温で保存した。

【0073】

(1) 変性重合体等

本発明で用いた変性重合体等は、以下の方法で調製した。

a. ポリマー1

内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器に、ブタジエン/スチレンの重量比が82/18のモノマーを16重量%の濃度で含有する*n*-ヘキサン溶液を157g/分の供給速度で、重合開始剤として*n*-ブチルリチウムを10重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を6.5g/分の供給速度で、更に極性物質としてN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンを10重量%の濃度で含有する*n*-ヘキサン溶液を4.5g/分の供給速度でそれぞれ供給し、86℃で連続重合した。

次に、連続重合で得られたリビングポリマーに、変性剤としてテトラグリシジ

ルー 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン（以後、変性剤 M1 と呼ぶ）を重合に使用した *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.5 モル反応させた。得られたポリマーを分析したところ、スチレン含有量は 18 重量%、ブタジエン部のビニル結合含量は 30 重量%であった。ブロックスチレン量の分析値より、スチレンのブロックは存在していなかった。

#### 【0074】

次に、連続重合で得られたポリマーに、水添触媒 I をポリマー 100 重量部当たり Ti として 100 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65℃ で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを重合体 100 重量部に対して 0.3 重量部添加した。

得られた変性水添共重合体（ポリマー 1）は、ムーニー粘度 70、分子量分布 1.9、スチレン含有量 18 重量%、ブタジエン部のビニル結合含量 30 重量%、水素添加率 84% であった。

#### 【0075】

##### b. ポリマー 2

内容積が 10 L の攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器に、第 1 段目の反応として、ブタジエンを 15 重量%の濃度で含有する *n*-ヘキサン溶液を 1.2 Kg、*n*-ブチルリチウムの全使用量を基準に *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.07 モルの N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンを含有する *n*-ヘキサン溶液を添加して約 65℃ の温度に調整した後、*n*-ブチルリチウムを 0.36 g 含有するシクロヘキサン溶液を添加し、反応器内の温度を約 65～70℃ の範囲で調整して 1 時間反応させた。ブタジエンの転化率はほぼ 100% であった。得られたポリマーを少量サンプリングして分析したところ、ビニル結合含量は 20% であった。次に第 2 段目の反応として、*n*-ブチルリチウムの全使用量を基準に *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.43 モルの N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンを含有する *n*-ヘキサン溶液、ブタジエンを 15 重量%の濃度で含有する *n*-ヘキサン溶液を 2.8 Kg 添加し、反応器内の温度を約 65～70℃ の範囲で調整して 1 時間反応させた。ブタジエンの転

化率はほぼ 1 0 0 % であった。得られたポリマーのビニル結合含量は 4 1 % であった。第 1 段目と第 2 段目のブタジエンの使用量とポリマーへの転換率から、第 2 段目で重合されたセグメントのビニル結合含量は 5 0 % であり、第 1 段目と第 2 段目のセグメントにおけるビニル結合含量の差は 3 0 % であった。

## 【 0 0 7 6 】

次に、第 2 段目で得られたリビングポリマーに、変性剤として 1, 3 - ジメチルー 2 - イミダゾリジノン（以後、変性剤 M 2 と呼ぶ）を重合に使用した n - ブチルリチウムに対して当モル反応させた。

その後、上記のようにして得られたポリマーに水添触媒 I をポリマー 1 0 0 重量部当たり T i として 1 0 0 p p m 添加し、水素圧 0. 7 MPa、温度 6 5 ° C で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル - 3 - ( 3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネートを重合体 1 0 0 質量部に対して 0. 3 質量部添加した。

得られた重合体は、水添添加率が 9 8 %、分子量が 3 0 万、分子量分布が 1. 1 5 の変性水添重合体（ポリマー 2）であった。

## 【 0 0 7 7 】

## c. ポリマー 3

内容積が 1 0 L の攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器に、スチレン濃度が 2 0 重量 % のシクロヘキサン溶液を 8 L 仕込み、n - ブチルリチウムをスチレン 1 0 0 g に対して 0. 0 8 g 添加して約 7 0 ° C になるように温度を調整して重合させた。

次に、上記のようにして得られたリビングポリマーに、変性剤 M 1 を重合に使用した n - ブチルリチウム 1 当量に対して 1. 5 当量反応させた。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル - 3 - ( 3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネートを重合体 1 0 0 質量部に対して 0. 3 質量部添加した。

得られた重合体は、分子量が 3 3 万、分子量分布が 1. 1 の変性重合体（ポリマー 3）であった。

## 【 0 0 7 8 】



## d. ポリマー 4

連続重合で得られたリビングポリマーに変性剤 M 1 を反応させる代わりにメタノールを重合に使用した n-ブチルリチウム 1 モルに対して 1 0 モル反応させる以外はポリマー 1 と同様にして、本発明で規定する官能基を持たない重合体を得た。

【 0 0 7 9 】

## d. ポリマー 5

連続重合で得られたリビングポリマーに変性剤 M 2 を反応させる代わりにメタノールを重合に使用した n-ブチルリチウム 1 モルに対して 1 0 モル反応させる以外はポリマー 2 と同様にして、本発明で規定する官能基を持たない重合体を得た。

【 0 0 8 0 】

## ( 2 ) 熱可塑性樹脂

P E T : 三井化学製三井ペット J 2 0

ポリアミド : ナイロン 6 ( 東レ Nylon CM 1 0 1 7 )

いずれも 1 0 0 ° C で 2 4 時間減圧乾燥した後用いた。

【 0 0 8 1 】

## 【実施例 1 及び比較例 1】

P E T を 8 0 質量部、ポリマー 1 を 2 0 質量部、及び安定剤として 2-tert-アミル-6-[1-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-tert-アミノフェニルアクリレート を 0.3 質量部、3 0 m m  $\phi$  二軸押出機で 2 5 0 ° C、スクリュ-回転数 2 5 0 r p m で溶融混練し、樹脂組成物 ( 実施例 1 ) を得た。実施例 1 の樹脂組成物は P E T とポリマー 1 が均一に混合され、表面肌の良いストランドを引きことができた。

次にポリマー 1 の代わりにポリマー 4 を用いて実施例 1 と同様の組成物 ( 比較例 1 ) を得ようとしたが、相容性が悪く均一なストランドが引けなかった。

【 0 0 8 2 】

## 【実施例 2 及び比較例 2】

ポリアミドを 8 0 質量部、ポリマー 2 を 2 0 質量部、及び安定剤として 2-tert-

ーアミル-6-[1-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-*t*-アミノフェニルアクリレート)を0.3質量部、30mmφ二軸押出機で280℃、スクリュウ回転数350rpmで溶融混練し、樹脂組成物(実施例2)を得た。実施例1の樹脂組成物はPETとポリマー1が均一に混合され、表面肌の良いストランドを引きことができた。

次にポリマー2の代わりにポリマー5を用いて実施例2と同様の組成物(比較例2)を得ようとしたが、相容性が悪く均一なストランドが引けなかった。

【0083】

#### 【実施例3】

ポリマー1の代わりにポリマー3を用いて、実施例1と同様の方法で樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は各成分が均一に混合された樹脂組成物であった。

【0084】

#### 【発明の効果】

本発明の変性重合体組成物は、相容性や機械強度等に優れる。本発明の変性重合体組成物は、これらの特徴を生かして、射出成形、押出成形などによって各種形状の成型品に加工でき、自動車部品(自動車内装材料、自動車外装材料)、食品包装容器などの各種容器、家電用品、医療機器部品、工業部品、玩具等に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 相容性や機械強度等に優れた組成物を提供すること。

【解決手段】 有機リチウム化合物を重合触媒として得た、下記 a、b、c から選ばれる少なくとも1種の重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させてなる変性重合体又はその水添物である成分 (1) 2 ～ 9 0 重量部

a. 共役ジエン重合体

b. 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体であり、該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量が 5 0 重量%以下であり、しかも該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が 5 0 重量%未満である重合体

c. ビニル芳香族炭化水素重合体

及び

熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分 (2) 9 8 ～ 1 0 重量部

からなる変性重合体組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-128153
受付番号	50200629624
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 5月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 4月30日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000033]

- |          |                    |
|----------|--------------------|
| 1. 変更年月日 | 2001年 1月 4日        |
| [変更理由]   | 名称変更               |
| 住 所      | 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| 氏 名      | 旭化成株式会社            |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**